

⑬日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

## ⑫公開特許公報 (A)

昭54-148726

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>

C 07 C 69/96

B 01 J 31/02

C 07 C 68/06

識別記号

1 0 1

⑥日本分類

16 B 81

13(9) G 42

庁内整理番号

7824-4H

7059-4G

7824-4H

④公開 昭和54年(1979)11月21日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ⑭ジアルキル炭酸エステルの製造法

①特 願 昭53-57177

②出 願 昭53(1978)5月16日

③発 明 者 飛田俊

市原市辰己台東3-14

同 北村悟志

⑦発 明 者 市原市辰己台東3-14

新関次郎

千葉市作草部町641-6

⑧出 願 人 白曹油化工業株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目

1番地

⑨代 理 人 弁理士 伊藤晴之 外1名

BEST AVAILABLE COPY

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ジアルキル炭酸エステルの製造法

## 2. 特許請求の範囲

1. 亜鉛、アルミニウム又はチタンの各アルコキシドのうちから選ばれた少なくとも1種の化合物の存在下アルキレンカーボネートと低級脂肪族アルコールを反応させることを特徴とするジアルキル炭酸エステルの製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

ジアルキル炭酸エステルは樹脂、塗料等の各種溶剤又はアルキル化剤として有用な化合物であり、通常アルコールとホスゲンの反応により製造されるが、この方法によれば猛毒性のホスゲンを使用するための危険性及び多量の塩化水素の副生等の欠点を有しており工業的に難点の多い方法であつた。

本発明者らはジアルキル炭酸エステルがアルキレンカーボネートとアルコールのエステル交換

反応により製造できれば工業的に非常に有利であると考え種々検討を加えた結果、触媒量の亜鉛、アルミニウム又はチタンの金属アルコキシドが種やかなる反応条件下で高反応速度でしかも脱炭酸反応をほとんどあるいは全く伴わずに高選択率、高収率でエステル交換反応を生起せしめることを見出し本発明を完成するに至つたものである。

即ち本発明は亜鉛、アルミニウム又はチタンの各アルコキシドのうちから選ばれた少なくとも1種の化合物の存在下アルキレンカーボネートと低級脂肪族アルコールを反応させることを特徴とする所望のジアルキル炭酸エステルの製造法である。

本発明の方法に用いられるアルキレンカーボネートは具体的にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネートの如き低級アルキレン環状カーボネートであり、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが

特開昭54-148726(2)

好<sup>い</sup>しい。又、アルキル基の置換した又は置換しない低級脂肪族アルコールは概ね炭素数1~10の範囲のものが好しく具体例としてはメタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、イソブタノール、第2級ブタノール、第3級ブタノールの如き低級脂肪族アルコール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール及びそれぞれの異性体の如き中級アルコール、ベンジルアルコール、2-フェニルエチルアルコール、3-フェニルプロピルアルコールの如き低級アルコールのフェニル置換体エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ(ノルマル、イソ)プロピルエーテル、エチレングリコールモノ(ノルマル、イソ、第2級、第3級)ブチルエーテル、プロピレングリコール或いは1,4-ブタジオールのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノ(ノルマル、イソ)プロピルエーテル、モノ

(ノルマル、イソ、第2級、第3級)ブチルエーテルの如き低級アルコールのアルコキシ置換体、ハロゲン元素が塩素、臭素、ヨウ素であるエチレンハロヒドリン、プロピレンハロヒドリン、ブチレンハロヒドリンの如き低級アルコールのハロゲン置換体などを一例として挙げることができるが、特に好<sup>い</sup>しくは低級脂肪族アルコールを挙げることができる。

これら種々の脂肪族アルコールは所望するジアルキルカーボネートのアルキル基に対応して採用されるべきものである。

又、本発明の触媒として用いられる亜鉛、アルミニウム、チタンのアルコキシドは置換基がすべてアルコキシ基又は少くとも一つのアルコキシ基と残基がハロゲン元素である上記金属アルコキシド化合物であり、アルコキシ基としてはメトキシ、エトキシ(ノルマル、イソ)プロポキシ、(ノルマル、イソ、第2級、第3級)ブトキシの如き低級アルコキシ基が特に好<sup>い</sup>しいものとして挙げることができ、その他としては前

記アルキル基置換された低級アルコールに相当するアルコキシ基を挙げることができる。ハロゲン元素としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり塩素が好<sup>い</sup>しい。好<sup>い</sup>しい具体例としては亜鉛ジメトキシド、亜鉛ジエトキシド、亜鉛ジ(ノルマル、イソ)プロポキシド、亜鉛ジ(ノルマル、イソ、第2級、第3級)ブトキシド、アルミニウム、トリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ(ノルマル、イソ)プロポキシド、アルミニウムトリ(ノルマル、イソ、第2級、第3級)ブトキシド、クロロアルミニウムジエトキシド、ジクロロアルミニウムエトキシド、テトラメトキシチタニウム、テトラエトキシチタニウム、テトラ(ノルマル、イソ)プロポキシチタニウム、テトラ(ノルマル、イソ、第2級、第3級)ブトキシチタニウム、ジクロロチタンジメトキシド、ジクロロチタンジエトキシド、トリクロロチタンエトキシドなどが挙げられるが、置換基がすべてアルコキシ基である上

記化合物が特に好<sup>い</sup>しいものとして挙げられる。本発明の亜鉛、アルミニウム、チタンのアルコキシドはあらかじめ調製したものを使用してもよいが、反応性のジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルトリクロロチタニウム、ジエチルジクロロチタニウムなどを反応系に於て原料アルコールと接触せしめ系中に実質的に所望の本発明のアルコキシドを生成せしめて使用することでもでき又、同様にして本発明のアルコキシドを原料アルコールとアルコール交換せしめて使用することでもできる。亜鉛、アルミニウム、チタンのアルコキシドは単独又は混合で用いることができ、使用する当該アルコキシドは原料アルコールに対応したアルコキシ基を有するアルコキシドが有利に用いられる。

本発明の実施に際してはベンゼン、トルエンの如き不活性溶媒の存在下又は不在下、常圧又加圧下、回分式、連続式のいずれの方式でも容易

環使用できることはいうまでもない。

以下実施例により本発明を説明する。

#### 実施例 1.

200 ml のガラス製反応器にエチレンカーボネート 30 g、ノルマルブタノール 126 g、触媒としてテトラノルマルブトキシチタニウム 5.7 g を仕込み 120 °C に 5 時間加熱した。反応混合物をガスクロマトグラフで分析した結果ジノルマルブチルカーボネート 40 g が生成し、これはエチレンカーボネートからの転化率 68 % に相当する。又、脱炭酸した副生物であるモノエチレングリコール、モノブチルエーテルは検出されなかつた。

#### 実施例 2.

内容積 300 ml のステンレス製オートクレーブにエチレンカーボネート 40 g、エタノール 105 g 及び触媒としてトリエトキシアルミニウム 4.4 g を仕込み、加圧下 120 °C で 5 時間

に実施することができる。

反応温度は反応速度を早くするために高温の方がよいが、あまり高温の場合原料及び生成物の脱炭酸副反応が起るために 50 ~ 200 °C が好しい。本発明のアルキレンカーボネートとアルコールの比は特に限定されないが、反応混合物からの分離回収の容易なこと及びグリコールエーテルの副生を抑えるために通常アルコールを過剰に用いるのが好ましく、アルキレンカーボネートとアルコールのモル比率は 1 : 4 乃至 1 : 20 が好ましい。

又触媒の使用量は特に限定されないが、所望の反応速度を実現するために反応原料に対し 0.5 乃至 20 重量 % 用いることが好ましい。

本発明により得られた反応混合物は、そのまま又は尹過、速心分離等により触媒を分離するか又は化学的に不活性化（分解を含む）した後、蒸留操作等により高純度の目的とするジアルキル炭酸エステルを容易に得ることができる。回収された未反応原料及び分離された触媒は循

加熱反応させた。反応混合物を実施例 1 と同様分析した。ジエチルカーボネート 35 g が生成し、これはエチレンカーボネートからの転化率 65 % に相当する。又、副生物のモノエチレングリコールモノエチルエーテルは検出されなかつた。

#### 実施例 3.

実施例 2 と同じオートクレーブにメタノール 91 g を仕込み、ジエチル亜鉛 4.0 g を加え、エタン発生と共に生成したジエトキシ亜鉛を触媒として使用した。これにエチレンカーボネート 50 g を加えて密閉し、加圧下 120 °C に 5 時間反応した。

反応混合物を実施例 1 と同様分析した。ジメチルカーボネート 37 g が生成し、これはエチレンカーボネートからの転化率 72 % に相当する。又モノエチレングリコールモノメチルエーテルの副生物は検出されなかつた。

#### 実施例 4

実施例 1 の反応混合物から分離回収した触媒のテトラノルマルブトキシチタネート 4.5 g を用いた他は実施例 1 と同じ原料及び量を用い同じ条件で反応した。反応混合物を実施例 1 と同様分析した結果、ジノルマルブチルカーボネート 35 g が生成した。これはエチレンカーボネートからの転化率 60 % に相当する。又、副生物のモノエチレングリコールモノブチルエーテルは検出されなかつた。

#### 実施例 5.

実施例 1 と同じ反応器にプロピレンカーボネート 30 g、ノルマルブタノール 109 g 及びテトラノルマルブトキシチタネート 7.0 g を仕込み 120 °C で 5 時間反応した。反応混合物をガスクロマトグラフで分析した結果、ジノルマルブチルカーボネートが 30 g 生成した。これはプロピレンカーボネートからの転化率 58 % に相当する。又、プロピレングリコールモノブ

# BEST AVAILABLE COPY

チルエーテルの副生物は検出されなかつた。

特開昭54-148726(4)  
手 続 補 正 書

昭和53年7月6日

特許庁長官 熊 谷 善 二 殿

出願人 日曹油化工業株式会社

代理人 伊 藤 晴 之

横 山 吉 英

## 1. 事件の表示

昭和53年特許願第57177号

## 2. 発明の名称

ジアルキル炭酸エステルの製造法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都中央区日本橋本町4丁目1番地

日曹油化工業株式会社

代表者 伊 藤 晴 之

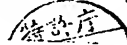
## 4. 代 理 人

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

日本曹達株式会社 内

(6286) 伊 藤 晴 之

(7125) 横 山 吉 英



## 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 6. 補正の内容

- (1) 明細書第3頁3行、「好しく」を「好ましく、」と訂正する。
- (2) 同 同 7行、「の如き低級脂肪族アルコール」を削除する。
- (3) 同 同 9行、「中級」を「低級」と訂正する。
- (4) 同第4頁17行、「エトキシ」の後に「、」を挿入する。
- (5) 同第5頁1行、「アルキル基」を削除する。
- (6) 同 同 8行、「アルミニウム、トリメト」を「アルミニウムトリメト」と訂正する。
- (7) 同第6頁4行、「ジエテル」を「ジエチル」と訂正する。
- (8) 同第8頁12行、「グリコール、モノブチル」を「グリコールモノブチル」と訂正する。